

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Februar 2005 (03.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/011334 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H05B 33/14, C09K 11/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008071

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. Juli 2004 (20.07.2004)

(25) Elnreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 33 232.4 21. Juli 2003 (21.07.2003) DE  
103 57 318.6 5. Dezember 2003 (05.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FALCOU, Aurelle [FR/DE]; Rödelheimer Parkweg 18, 60489 Frankfurt (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Ladenburger Strasse 46, 69120 Heidelberg (DE). PARHAM, Amir [DE/DE]; Am Dorfgarten 36, 60435 Frankfurt (DE). BECKER, Heinrich [DE/DE]; Eppsteiner Strasse 5, 65817 Eppstein-Niederjosbach (DE).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb. F821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

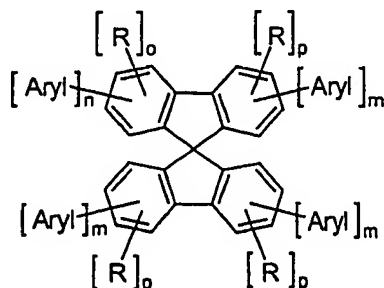
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) Bezeichnung: ORGANISCHES ELEKTROLUMINESZENZELEMENT



(1)

(57) Abstract: The invention relates to the improvement of phosphorescent organic electroluminescent devices, whereby materials of formula (1) are used for the hole blocking layer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung phosphoreszierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, indem in der Lochblockierschicht Materialien gemäss Formel (1) verwendet werden.

WO 2005/011334 A1

## Beschreibung

## Organisches Elektrolumineszenzelement

- 5 Organische und metallorganische Verbindungen finden Einsatz als funktionelle Materialien in einer Reihe von Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können. Bei den organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen
- 10 lichtemittierenden Dioden (OLEDs), ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios mit "organischem Display" der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden
- 15 Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

- Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen
- 20 Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Für die Verbesserung phosphoreszierender OLEDs ist nicht nur die Entwicklung der metallorganischen Verbindungen selbst von Bedeutung, sondern vor allem auch von weiteren speziell hierfür benötigten Komponenten, wie
- 25 beispielsweise Matrix- oder Lochblockiermaterialien.

- Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Drucktechniken aufeinander aufgebracht werden. Für phosphoreszierende organische
- 30 Elektrolumineszenzvorrichtungen sind diese Schichten im Einzelnen:
1. Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolie);
  2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO);
  3. Lochinjektionsschicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupferphthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren;
  - 35 4. Lochtransportschicht(en) (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf Basis von Triarylaminderivaten;
  5. Emissionsschicht(en) (Emission Layer = EML): bei phosphoreszierenden Devices üblicherweise aus einem Matrixmaterial, z. B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-

biphenyl (CBP), das mit einem Phosphoreszenzfarbstoff, z. B.

Tris(phenylpyridyl)-iridium ( $\text{Ir}(\text{PPy})_3$ ) oder Tris(2-benzothiophenylpyridyl)-iridium ( $\text{Ir}(\text{BTP})_3$ ), dotiert ist;

6. Lochblockierschicht (Hole Blocking Layer = HBL): üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis(2-methyl-8-hydroxychinolino)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) ( $\text{BAIq}$ );
  7. Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer = ETL): meist auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat ( $\text{AlQ}_3$ );
  8. Elektroneninjektionsschicht (Electron Injection Layer = EIL, auch Isolatorschicht = ISL genannt): dünne Schicht aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B.  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaF}$ ;
  9. Kathode: in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit, z. B.  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Mg/Ag}$ , aber auch organisch-anorganische Hybridkathoden.
- Je nach Deviceaufbau können auch mehrere dieser Schichten zusammenfallen, bzw. es muss nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein. Auch die Verwendung von dünnen Isolatorschichten oder Dielektrikaschichten zwischen zwei der aktiven Schichten ist möglich.
- Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen, um hochwertige Vollfarbanwendungen zu ermöglichen:
1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch zu gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
  2. Aus der kurzen Lebensdauer ergibt sich ein Folgeproblem: Gerade für Vollfarb-Anwendungen ist es besonders schlecht, wenn die einzelnen Farben unterschiedlich schnell altern, wie dies derzeit der Fall ist. Dies führt dazu, dass es schon vor Ende der Lebensdauer (die in der Regel durch einen Abfall auf 50 % der Anfangshelligkeit definiert ist) zu einer deutlichen Verschiebung des Weißpunkts kommt, d. h. die Farbtreue der Darstellung im Display wird schlechter.
  3. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht spannungsgetriebene organische Elektrolumineszenzvorrichtungen schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber gerade in diesem Fall aufwändiger und teurer.
  4. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs recht hoch und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern.

5. Die Effizienz, insbesondere die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W), von phosphoreszierenden OLEDs ist zwar akzeptabel, aber auch hier sind immer noch Verbesserungen erwünscht.
6. Der Aufbau der OLEDs ist durch die Vielzahl organischer Schichten komplex und technologisch aufwändig; eine Reduktion der Schichtenanzahl ist für die Produktion wünschenswert, um die Anzahl der Produktionsschritte zu verringern, dadurch die Technologie zu vereinfachen und die Produktionssicherheit zu erhöhen.

- 10 Die oben genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig.

Bei phosphoreszierenden OLEDs wird üblicherweise eine Lochblockierschicht (HBL) folgend auf die Emitterschicht zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer verwendet. Diese Devicestrukturen werden meist nach dem Kriterium der maximalen Effizienz optimiert. Dabei kommt häufig BCP (Bathocuproin) als Lochblockiermaterial zum Einsatz, womit sehr gute Effizienzen erzielt werden (z. B. D. F. O'Brien *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 442), allerdings mit dem entscheidenden Nachteil, dass die Lebensdauer der OLEDs hier sehr niedrig ist. T. Tsutsui *et al.* (*Japanese J. Appl. Phys.* **1999**, 38, L1502) geben als Grund hierfür die geringe Stabilität von BCP an, so dass diese Devices nicht in hochwertigen Displays Verwendung finden können. Ein weiteres Lochblockiermaterial ist Bis(2-methyl-8-hydroxychinolino)- (4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BALq). Damit konnten die Stabilität und die Lebensdauer der Devices deutlich verbessert werden, allerdings mit dem Nachteil, dass die Quanteneffizienz der Devices mit BALq deutlich (ca. 40 %) niedriger ist als mit BCP (T. Watanabe *et al.*, *Proc. SPIE* **2001**, 4105, 175). Kwong *et al.* (*Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 162) erzielten damit Lebensdauern von 10000 h bei 100 cd/m<sup>2</sup> mit Tris(phenylpyridyl)iridium(III) als Emitter. Allerdings zeigte dieses Device nur eine Effizienz von 19 cd/A, was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Somit ermöglicht BALq zwar gute Lebensdauern, insgesamt ist es jedoch kein zufriedenstellendes Lochblockiermaterial, da die erreichte Effizienz zu niedrig ist.

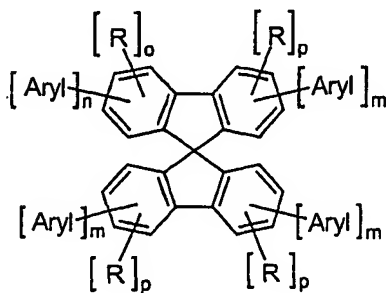
Aus dieser Beschreibung geht klar hervor, dass die bislang verwendeten Lochblockiermaterialien zu unbefriedigenden Ergebnissen führen. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an Lochblockiermaterialien, die in OLEDs zu guten Effizienzen führen, gleichzeitig aber auch zu hohen Lebensdauern. Es wurde nun überraschend gefunden, dass OLEDs, die bestimmte – im Folgenden aufgeführte –

Spirobifluorenderivate als Lochblockiermaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Lochblockiermaterialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und gute Lebensdauern zu erhalten, was mit Materialien gemäß dem Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, dass mit den neuen Lochblockiermaterialien nicht notwendigerweise eine Elektronentransportschicht verwendet werden muss, was ebenfalls einen technologischen Vorteil darstellt.

Die Verwendung einfacher Oligophenylene (1,3,5-Tris(4-biphenyl)benzol und Derivate davon) als Lochblockiermaterial in phosphoreszierenden OLEDs wurde in der Literatur bereits beschrieben (z. B. K. Okumoto *et al.*, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 699). Allerdings sind die Glasübergangstemperaturen dieser Verbindungen niedrig, teilweise deutlich unter 100 °C, was der Verwendung dieser Verbindungsklasse in Displayanwendungen im Wege steht. Außerdem werden mit dieser Devicekonfiguration keine Spitzeneffizienzen erreicht, so dass man erkennen kann, dass dieses Lochblockiermaterial offensichtlich nicht für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Devices geeignet ist.

In EP 00676461 wird die Verwendung von Spirobifluoren-Oligophenylenderivaten und anderen Spirobifluorenderivaten in der emittierenden Schicht oder in einer Ladungstransport- oder -injektionsschicht in einer fluoreszierenden OLED beschrieben. Aus dieser Schrift geht jedoch nicht hervor, wie diese Verbindungen nutzbringend in phosphoreszierenden OLEDs eingesetzt werden könnten.

Gegenstand der Erfindung sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend eine Anode, eine Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode mindestens eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



(Formel 1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R oder R mit Aryl ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei zwei oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> bzw. R<sup>1</sup> mit R und/oder Aryl auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

mit der Maßgabe, dass die Summe n + o = 4 und die Summe m + p = 4 pro Ring ergibt, weiterhin mit der Maßgabe, dass das Lochblockiermaterial nicht identisch zum Matrixmaterial ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass Aryl keine Diazin-, Triazin- oder Tetrazin-Gruppe enthält.

Dabei kann der Aryl-Substituent an jeder beliebigen Stelle mit dem Spirobifluoren-Grundgerüst verknüpft sein.

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen Ringsystem im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur einfache aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern das auch oligo- und polycyclische Systeme und kondensierte aromatische Einheiten enthalten kann und in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit, wie beispielsweise sp<sup>3</sup>-hybridisierter C, O, N, etc. unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9'-Spirobifluoren, 9,9-Diarylfluoren, Triarylamin, Diphenylether, etc. als aromatische Systeme verstanden werden.

Die OLED kann noch weitere Schichten enthalten, wie zum Beispiel Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Elektroneninjectionsschicht und/oder Elektronentransportschicht. Auch eine Isolatorschicht zwischen zwei der aktiven Schichten kann sinnvoll sein. Es sei allerdings darauf verwiesen, dass nicht  
5 notwendigerweise alle diese Schichten vorhanden sein müssen. So werden weiterhin gute Ergebnisse erhalten, wenn z. B. keine Lochinjektionsschicht und/oder keine Lochtransportschicht und/oder keine Elektronentransportschicht und/oder keine Elektroneninjectionsschicht verwendet werden. So wurde gefunden, dass erfindungsgemäße OLEDs, die eine Lochblockierschicht gemäß Formel (1)  
10 enthalten, weiterhin vergleichbar gute Effizienzen und Lebensdauern bei verringerter Betriebsspannung liefern, wenn keine Elektroneninjektions- und Elektronentransportschichten verwendet werden.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Lochblockierschicht mindestens 50 %  
15 Verbindungen gemäß Formel (1), besonders bevorzugt mindestens 80 %, ganz besonders bevorzugt besteht diese nur aus Verbindungen gemäß Formel (1).

Bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, bei denen für Verbindungen gemäß Formel (1) gilt:

20 Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 20 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis  
25 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches

30 Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> ist wie oben definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2 oder 3;

35 p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2, 3 oder 4;

dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten bevorzugt über die Positionen 2 und/oder 4, bzw., wenn vorhanden, auch über die Positionen 5, 7, 2', 4', 5' und/oder 7'.

Besonders bevorzugt sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, bei denen für Verbindungen gemäß Formel (1) gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ist aufgebaut aus Phenyl- und/oder Pyridingruppen, enthält insgesamt 5 bis 18 aromatische C-Atome und kann durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, NO<sub>2</sub>, CN oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> ist wie oben definiert;

n ist bei jedem Auftreten gleich 1;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

o ist bei jedem Auftreten gleich 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 3 oder 4;

dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten und der Substituenten R, die ungleich H sind, bevorzugt über die Position 2, bzw. auch über die Positionen 7, 2' und/oder 7'.

Ganz besonders bevorzugt enthalten Verbindungen gemäß Formel (1) insgesamt zwei Aryl-Substituenten, die entweder über die Positionen 2 und 7 oder über die Positionen 2 und 2' mit der Spirobifluoreneinheit verknüpft sind, oder sie enthalten insgesamt vier Aryl-Substituenten, die über die Positionen 2, 2', 7 und 7' mit der Spirobifluoreneinheit verknüpft sind.

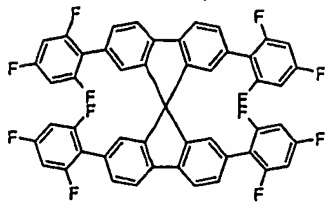

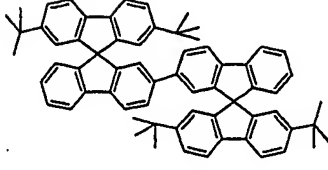
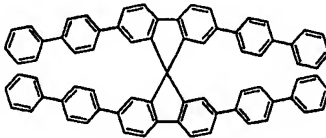
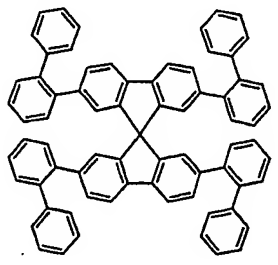
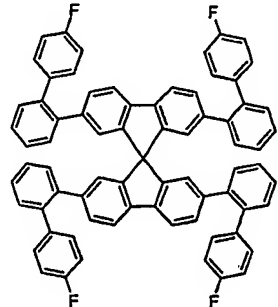

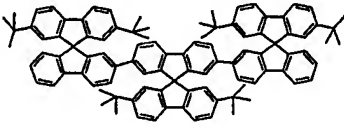
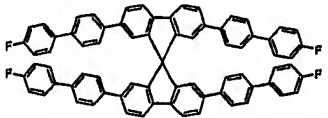
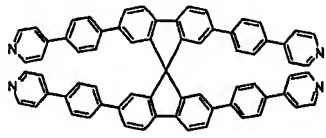
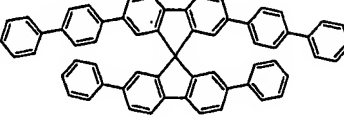
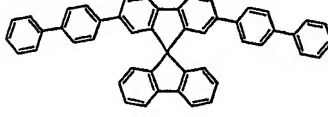
Die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) ist bevorzugt > 100 °C, besonders bevorzugt > 120 °C, ganz besonders bevorzugt > 140 °C. Es hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur von Oligoarylenverbindungen, die mindestens eine Spirobifluoreneinheit enthalten, meist in diesem Bereich liegen, während die Glasübergangstemperatur einfacher Oligophenylene häufig deutlich darunter liegt. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, ist dies eventuell durch den sterisch anspruchsvollen Molekülaufbau verursacht. Dies begründet die Bevorzugung dieser Materialien gegenüber einfachen Oligophenylene gemäß dem Stand der Technik.

Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse (in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer) erzielt werden, wenn die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt, bevorzugt 5 bis 30 nm.

- 5 Weiterhin hat sich gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse, insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und die Leistungseffizienz, erhalten werden, wenn zwischen die Lochblockierschicht und die Kathode bzw. die Elektroneninjectionsschicht keine Elektronentransportschicht (ETL) eingebracht wird. Bevorzugt ist also ebenfalls eine erfindungsgemäße
- 10 Elektrolumineszenzvorrichtung, die keine Elektronentransportschicht enthält und in der die Lochblockierschicht direkt an die Elektroneninjectionsschicht oder die Kathode angrenzt. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP als Lochblockiermaterial ohne ETL deutlich kürzere Lebensdauern liefert.
- 15 Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen mit ähnlichen Lochblockiermaterialien herstellen.

20

Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9

		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21

Die Matrix für den phosphoreszierenden Emittor ist bevorzugt ausgewählt aus den Klassen der Carbazole, z. B. gemäß WO 00/057676, EP 01/202358 und WO 02/074015, der Ketone und Imine, z. B. gemäß der nicht offen gelegten

- 5 Anmeldung DE 10317556.3, der Phosphinoxide, der Phosphinsulfide, der Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10330761.3, der Silane, der polypodalen Metallkomplexe, z. B. gemäß der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10310887.4, oder der Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen, z. B. gemäß EP 676461
- 10 und WO 99/40051; besonders bevorzugt sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Sulfone.

Der phosphoreszierende Emittor ist bevorzugt eine Verbindung, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

Besonders bevorzugt enthält der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80, ganz besonders bevorzugt Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold und/oder Europium, z. B. gemäß WO 98/01011, US 02/0034656, US 03/0022019, WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/040257 und WO 03/084972.

Bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck  $< 10^{-5}$  mbar, bevorzugt  $< 10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt  $< 10^{-7}$  mbar aufgedampft.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Tränergassublimation beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien bei einem Druck zwischen  $10^{-5}$  mbar und 1 bar aufgebracht.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren, wie z. B. Flexodruck oder Offsetdruck, bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder InkJet Druck (Tintenstrahl-Druck), beschichtet.

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, die BALq als HBL enthalten.
2. Die Lebensdauer entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen, die BCP als HBL enthalten. Dadurch erhält man Vorrichtungen, deren Lebensdauer und Effizienz vergleichbar sind mit den besten Werten gemäß Stand der Technik und in denen nicht nur eine der beiden Eigenschaften gute Ergebnisse liefert, wie dies mit BALq oder BCP der Fall ist.
3. Die Betriebsspannungen sind in erfindungsgemäßen Vorrichtungen niedriger als in Vorrichtungen gemäß Stand der Technik.
4. Der Schichtaufbau kann vereinfacht werden, weil nicht notwendigerweise eine separate Elektronentransportschicht verwendet werden muss. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP statt mit Verbindungen gemäß Formel (1) ohne separate Elektronentransportschicht deutlich schlechtere Lebensdauern und Effizienzen liefert.

5. Wenn keine separate Elektronentransportschicht verwendet wird, ergibt sich ein weiterer Vorteil: Die Betriebsspannungen sind hier wesentlich geringer; dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz erheblich. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BA1q statt mit Verbindungen gemäß Formel (1) in kaum verringerter Betriebsspannung resultiert.
6. Der Produktionsaufwand wird ohne Verwendung einer separaten Elektronentransportschicht ebenfalls geringer. Dies ist ein erheblicher technologischer Vorteil im Produktionsprozess, da bei der herkömmlichen Herstellungsweise für jede organische Schicht eine separate Aufdampfeinrichtung benötigt wird.

Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.

- Im vorliegenden Anmeldetext und in den folgenden Beispielen wird auf organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, das entsprechende erfindungsgemäße Design auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organischen Photorezeptoren oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden. Diese sind also auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

#### Beispiele:

- Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte (2-Biphenylboronsäure, 4-Biphenylboronsäure, Trikaliumphosphat, Palladiumacetat, Tris-o-tolylphosphin) wurden von Aldrich bzw. Lancaster bezogen. 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren wurde nach WO 9842655 und 2,7-Dibrom-2',7'-di-tert-butyl-9,9'-spirobifluoren wurde nach WO 02/077060 dargestellt.

#### Beispiel 1: Synthese von 2,7-Bis(4-biphenyl-1-yl)-2',7'-di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren (HBM1)

- Eine entgaste Suspension aus 73.3 g (125 mmol) 2,7-Dibrom-2',7'-di-tert-butyl-9,9'-spirobifluoren, 69.3 g (350 mmol) 4-Biphenylboronsäure und 111.5 g (525 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 700 mL Toluol, 100 mL Dioxan und 500 mL Wasser wurde mit 2.28 g (7.5 mmol) Tris-o-tolylphosphin und anschließend

mit 281 mg (1.25 mmol) Palladium(II)acetat versetzt. Diese Suspension wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Der nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in 1000 mL Dichlormethan gelöst und anschließend über eine kurze Säule aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene  
5 eingeeengt, anschließend sechsmal aus je 400 mL Dioxan umkristallisiert und nach Erreichen einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) im Hochvakuum sublimiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) betrug 70.8 g (96 mmol), entsprechend 77.3 % der Theorie.

$T_g = 174\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

10  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.97 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.60-7.51 (m, 12H), 7.42 (m, 6H), 7.33 (m, 2H), 7.01 (s, 2H), 6.77 (s, 2H), 1.17 (s, 18H).

### Beispiel 2: Synthese von 2,2',7,7'-Tetrakis(2-biphenyl-1-yl)spiro-9,9'-bifluoren (HBM2)

15 Eine entgaste Suspension aus 158.0 g (80 mmol) 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren, 75.1 g (379 mmol) 2-Biphenylboronsäure und 142.7 g (672 mmol) Trikaliumphosphat in einem Gemisch aus 400 mL Toluol, 50 mL Dioxan und 300 mL Wasser wurde mit 2.19 g (7.2 mmol) Tris-o-tolylphosphin und anschließend mit  
20 Rückfluss erhitzt. Der nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in 1000 mL Dichlormethan gelöst und anschließend über eine kurze Säule aus Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt, anschließend viermal aus je 300 mL DMF umkristallisiert und nach Erreichen einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) im Hochvakuum sublimiert. Die  
25 Ausbeute bei einer Reinheit von > 99.9 % (HPLC) betrug 52.0 g (56 mmol), entsprechend 70.4 % der Theorie.

$T_g = 133\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): [ppm] = 7.45 (m, 4H), 7.35-7.29 (m, 16H), 7.00-6.96 (m, 20H), 6.93-6.88 (m, 4H), 6.55 (d, 4H).

### Beispiel 3: Deviceaufbau

Die Herstellung der OLEDs erfolgte nach einem allgemeinen Verfahren, das im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation zur Optimierung der Effizienz bzw. der Farbe) angepasst wurde. Für die Herstellung der  
35 erfindungsgemäßen Vorrichtungen wurde als Lochblockierschicht eine Verbindung gemäß Formel (1) verwendet und optional die Elektronentransportschicht weggelassen. Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können wie beispielsweise in DE10330761.3 beschrieben dargestellt werden.

Die folgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse verschiedener OLEDs; sowohl mit Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) wie auch mit BCP und BAQ als Vergleichsmaterialien. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken (außer der HBLs) waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

5 Gemäß dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden phosphoreszierende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT (HIL) 60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen als Baytron P von H. C. Starck; Poly-(3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen))

10 NaphDATA (HTL) 20 nm (aufgedampft; bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl-N-phenylamino)-triphenylamin)

S-TAD (HTL) 20 nm (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren)

(EML) 30 nm (aufgedampft); 10 % IrPPy in Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton als Matrixmaterial

15 (HBL) Materialien und Schichtdicken: siehe Beispiele in Tabelle 1

AlQ<sub>3</sub> (ETL) nicht in allen Devices vorhanden (siehe Tabelle 1); wenn vorhanden: aufgedampft (bezogen von SynTec; Tris(8-hydroxychinolino)aluminium(III))

Ba-Al (Kathode) 3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

20

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> auf die Hälfte abgesunken ist.

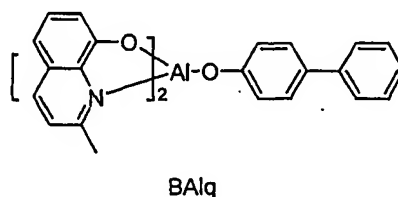
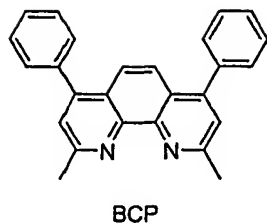
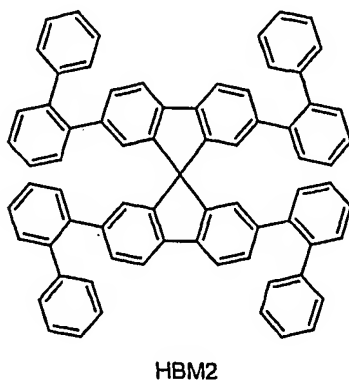
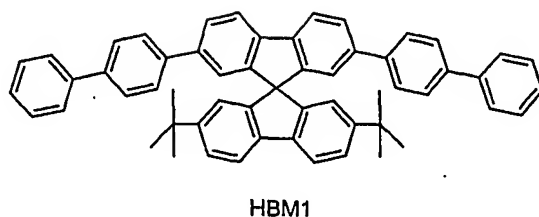
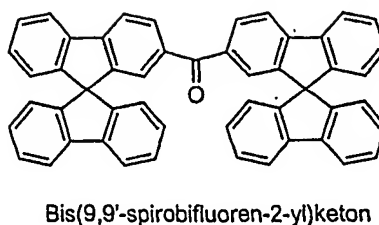
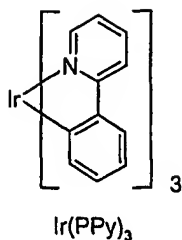
25

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen OLEDs und einiger Vergleichsbeispiele (mit BCP und BAQ) zusammengefasst (Beispiele 4 und 5). In der Tabelle ist lediglich die Lochblockierschicht und die Elektronenleitterschicht (Zusammensetzung und Schichtdicke) aufgeführt. Die anderen Schichten entsprechen dem oben genannten Aufbau.

30

Die oben bzw. in der Tabelle 1 verwendeten Abkürzungen entsprechen den folgenden Verbindungen:

35



**Beispiele 4 und 5: Vergleich von erfindungsgemäßen Lochblockiermaterialien (HBM1, HBM2) und Vergleichsmaterialien (BAiq und BCP) gemäß Stand der Technik**

**Elektrolumineszenzspektren:**

Die OLEDs zeigen alle grüne Emission mit den CIE-Farbkoordinaten (0.39; 0.57) resultierend aus dem Dotanden  $\text{Ir(PPy)}_3$  (Tabelle 1, Beispiel 4 und 5).

**Effizienz als Funktion der Helligkeit:**

Für OLEDs hergestellt mit HBM1 erhält man die beste Effizienz (s. Fig. 1 (▲) und Tabelle 1, Beispiel 4a) von 33.3 cd/A und die beste Leistungseffizienz (s. Fig. 2 (▲) und Tabelle 1, Beispiel 4a) von 23.8 lm/W. Eine ähnlich gute Effizienz von 31.6 cd/A

und Leistungseffizienz von 21.7 lm/W erreicht man mit HBM2 (Tabelle 1, Beispiel 4b). Bei den Vergleichsbeispielen ist entweder die Effizienz (Fig. 1 (■) und Tabelle 1, Beispiel 4c) und/oder die Leistungseffizienz (Fig. 2 (■) und Tabelle 1, Beispiel 4c und 4d) deutlich schlechter. BALq (Beispiel 4c) erreicht nur 27.3 cd/A bzw. 18.8 lm/W und BCP (Beispiel 4d) erreicht zwar 32.6 cd/A, aber nur eine Leistungseffizienz von 18.2 lm/W. Ein ähnlich gutes Verhalten erhält man für OLEDs ohne AIQ<sub>3</sub> als ETL und mit HBM2 als Lochblockierschicht, wie aus Tabelle 1, Beispiel 5 ersichtlich wird. Mit HBM2 erhält man eine Effizienz von 31.0 cd/A, mit BALq nur 24.8 cd/A und mit BCP sogar nur 16.7 cd/A. Die Leistungseffizienz beträgt mit HBM2 18.1 lm/W, dagegen mit BALq nur 14.7 lm/W und mit BCP nur 8.7 lm/W.

#### Lebensdauervergleich:

Tabelle 1 zeigt, dass HBM1 (Beispiel 4a) mit 910 h bei 10 mA/cm<sup>2</sup> die beste Lebensdauer aufweist, gefolgt von HBM2 mit 650 h. OLEDs ohne AIQ<sub>3</sub> als ETL haben alle eine kürzere Lebensdauer, wobei HBM2 (Beispiel 5a) mit 580 h am besten abschneidet. Als Lebensdauer bezeichnet man üblicherweise die Zeit, nach der nur noch 50 % der Anfangsleuchtdichte erreicht werden. Aus den gemessenen Lebensdauern lassen sich nun Lebensdauern für eine Anfangshelligkeit von 400 cd/m<sup>2</sup> berechnen. Im Falle des HBM1 (Beispiel 4a) erhält man eine Lebensdauer von über 60000 h und mit HBM2 (Beispiel 5a) über 40000 h, was deutlich über den geforderten 10000 h für Displayanwendungen liegt.

Tabelle 1

Beispiel	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100 cd/m <sup>2</sup>	Leistungseffizienz (lm/W) bei max. Effizienz	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10 mA/cm <sup>2</sup>
Beispiel 4a	HBM1 (10 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	33.3	4.4	23.8	0.39 / 0.57	910
Beispiel 4b	HBM2 (10 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	31.6	5.3	21.7	0.39 / 0.57	650
Beispiel 4c (Vergleich)	BAIq (10 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	27.3	4.6	18.8	0.39 / 0.57	510
Beispiel 4d (Vergleich)	BCP (10 nm)	AlQ <sub>3</sub> (20 nm)	32.6	4.8	18.2	0.39 / 0.57	360
Beispiel 5a	HBM2 (20 nm)	—	31.0	5.7	18.1	0.39 / 0.57	580
Beispiel 5b (Vergleich)	BAIq (20 nm)	—	24.8	5.2	14.7	0.39 / 0.57	240
Beispiel 5c (Vergleich)	BCP (20 nm)	—	16.7	4.8	8.7	0.39/0.57	80

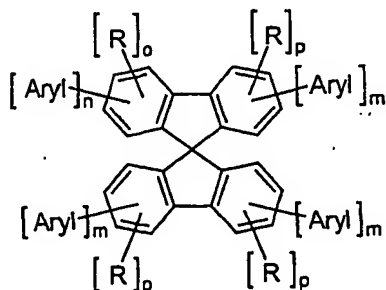
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass phosphoreszierende OLEDs, die Lochblockiermaterialien gemäß Formel (1) enthalten, hohe Effizienzen bei gleichzeitig langen Lebensdauern und niedrigen Betriebsspannungen aufweisen, wie man leicht den Beispielen aus Tabelle 1 entnehmen kann.

(

(

## Patentansprüche

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und mindestens eine Emissionsschicht, enthaltend mindestens ein Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emitter dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode mindestens eine Lochblockierschicht eingebracht ist, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,



(Formel 1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R bzw. R mit Aryl ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei zwei oder mehrere Substituenten R<sup>1</sup> bzw. R<sup>1</sup> mit R und/oder Aryl auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3 oder 4;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

mit der Maßgabe, dass die Summe  $n + o = 4$  und die Summe  $m + p = 4$  ergibt, weiterhin mit der Maßgabe, dass das Lochblockiermaterial nicht identisch zum Matrixmaterial ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass Aryl keine Diazin-, Triazin- oder Tetrazin-Gruppe enthält.

- 5
2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lochinjektionsschicht und/oder eine Lochtransportschicht und/oder eine Elektroneninjectionsschicht und/oder eine Elektronentransportschicht und gegebenenfalls noch weitere Schichten anwesend sind.
- 10
3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1) enthält.
- 15
4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht nur aus Verbindungen gemäß Formel (1) besteht.
- 20
5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für Verbindungen gemäß Formel (1) gilt:
- Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 1 bis 20 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere Reste R substituiert sein kann;
- 25
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, NO<sub>2</sub>, CN, N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- 30
- R<sup>1</sup> ist wie unter Anspruch 1 definiert;
- 35
- n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;
- m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;
- o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2 oder 3;
- p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 2, 3 oder 4;

dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten über die Positionen 2 und/oder 4, bzw., wenn vorhanden, auch über die Positionen 5, 7, 2', 4', 5' und/oder 7'.

- 5 6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass für Verbindungen gemäß Formel (1) Folgendes gilt:
- 10 Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, ist aufgebaut aus Phenyl und/oder Pyridingruppen, enthält insgesamt 5 bis 18 aromatische C-Atome und kann durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein;
- 15 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, NO<sub>2</sub>, CN oder eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, -O-, -S- oder -NR<sup>1</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder eine aromatische Gruppe R<sup>1</sup> ersetzt sein können, wobei zwei oder mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- 20 R<sup>1</sup> ist wie unter Anspruch 1 definiert;  
n ist bei jedem Auftreten gleich 1;  
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;  
o ist bei jedem Auftreten gleich 3;  
p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 3 oder 4;
- 25 dabei erfolgt die Verknüpfung des Aryl-Substituenten und der Substituenten R, die ungleich H sind, über die Position 2, bzw. auch über die Positionen 7, 2' und/oder 7'.
- 30 7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formel (1) insgesamt zwei Aryl-Substituenten enthalten, die entweder über die Positionen 2 und 7 oder über die Positionen 2 und 2' mit der Spirobifluoreneinheit verknüpft sind, oder dass sie insgesamt vier Aryl-Substituenten enthalten, die über die Positionen 2, 2', 7 und 7' mit der
- 35 Spirobifluoreneinheit verknüpft sind.
8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) > 100 °C ist.

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1)  $> 140^{\circ}\text{C}$  ist.

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht ohne Verwendung einer Elektronentransportschicht direkt an die Kathode bzw. die Elektroneninjektionsschicht angrenzt.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial ausgewählt ist aus den Klassen der Carbazole, der Ketone und Imine, der Phosphinoxide, der Phosphinsulfide, der Phosphinselenide, der Phosphazene, der Sulfone, der Sulfoxide, der Silane, der polypodalen Metallkomplexe oder der Oligophenylene basierend auf Spirobifluorenen.

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden.

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Tränergassublimation beschichtet werden.

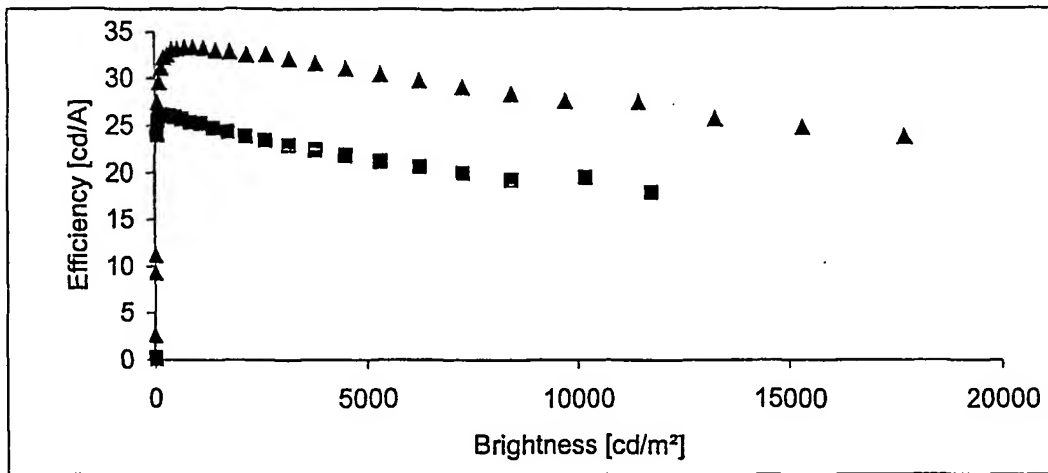
17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren beschichtet werden.

5

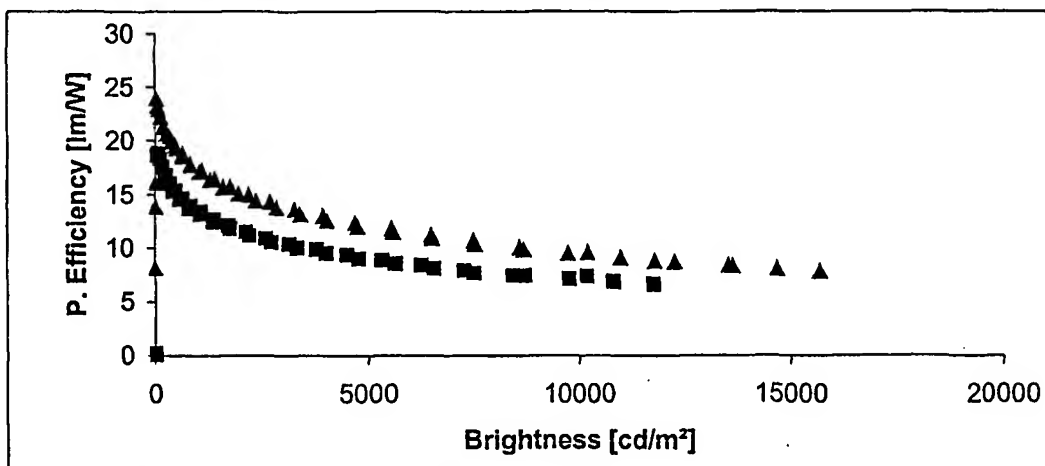
18. Verwendung des Designs der elektronischen Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 für organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organische Solarzellen, organische Laserdioden oder organische Photorezeptoren.

10

Figur 1: Effizienzen gegen Leuchtdichte



Figur 2: Leistungseffizienzen gegen Leuchtdichte



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008071A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H05B33/14 C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H05B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/034659 A1 (NISHI TAKESHI ET AL) 21 March 2002 (2002-03-21) page 5, paragraph 52 Formel 12	1-18
X	US 5 840 217 A (LUPO DONALD ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) cited in the application claim 2 examples 3-5	1-18
A	US 5 621 131 A (KREUDER WILLI ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) examples 4,6 claims 3,4	1-18
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2004

Date of mailing of the international search report

18/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saldamli, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008071

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2004/058911 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; GERHARD ANJA (DE); VESTWEBER HORST (DE) 15 July 2004 (2004-07-15) examples 10,11 Zusammensetzungen Spiro-DPVB1, Spiro-AA2, Spiro-Ant1, Spiro-Ant2, Spiro-Pyren, Spiro-4PP6	1-18
A	----- BECKER H, BREUNING E, ET. AL.: MRS SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 769, 25 April 2003 (2003-04-25), pages 3-14, XP002303849 Introduction, Conclusions	
A	----- SPREITZER H, SCHENK H, ET. AL.: SPIE OLE MATERIALS AND DEVICES III, vol. 3797, 19 July 1999 (1999-07-19), pages 316-324, XP002303850 figure 2.4	1-18
A	----- DE 100 37 390 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS) 14 February 2002 (2002-02-14) the whole document	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008071

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002034659	A1	21-03-2002	JP 2002075645 A	15-03-2002
US 5840217	A	24-11-1998	DE 4411969 A1	19-10-1995
			DE 4442063 A1	30-05-1996
			DE 4446818 A1	04-07-1996
			CN 1112951 A	06-12-1995
			DE 59510315 D1	19-09-2002
			EP 0676461 A2	11-10-1995
			JP 7278537 A	24-10-1995
US 5621131	A	15-04-1997	DE 4436773 A1	18-04-1996
			AT 195750 T	15-09-2000
			CN 1129714 A ,B	28-08-1996
			DE 59508657 D1	28-09-2000
			EP 0707020 A2	17-04-1996
			JP 3390591 B2	24-03-2003
			JP 8188641 A	23-07-1996
WO 2004058911	A	15-07-2004	WO 2004058911 A2	15-07-2004
DE 10037390	A	14-02-2002	DE 10037390 A1	14-02-2002
			CN 1444550 T	24-09-2003
			WO 0210093 A1	07-02-2002
			EP 1307413 A1	07-05-2003
			JP 2004517042 T	10-06-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H05B33/14 C09K11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H05B C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/034659 A1 (NISHI TAKESHI ET AL) 21. März 2002 (2002-03-21) Seite 5, Absatz 52 Formel 12	1-18
X	US 5 840 217 A (LUPO DONALD ET AL) 24. November 1998 (1998-11-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 2 Beispiele 3-5	1-18
A	US 5 621 131 A (KREUDER WILLI ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15) Beispiele 4,6 Ansprüche 3,4	1-18
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saldamli, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 2004/058911 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; GERHARD ANJA (DE); VESTWEBER HORST (DE) 15. Juli 2004 (2004-07-15) Beispiele 10,11 Zusammensetzungen Spiro-DPVB <sub>i</sub> , Spiro-AA <sub>2</sub> , Spiro-Ant <sub>1</sub> , Spiro-Ant <sub>2</sub> , Spiro-Pyren, Spiro-4PP <sub>6</sub> -----	1-18
A	BECKER H, BREUNING E, ET. AL.: MRS SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Bd. 769, 25. April 2003 (2003-04-25), Seiten 3-14, XP002303849 Introduction, Conclusions -----	
A	SPREITZER H, SCHENK H, ET. AL.: SPIE OLE MATERIALS AND DEVICES III, Bd. 3797, 19. Juli 1999 (1999-07-19), Seiten 316-324, XP002303850 Abbildung 2.4 -----	1-18
A	DE 100 37 390 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS) 14. Februar 2002 (2002-02-14) das ganze Dokument -----	1-18

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008071

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002034659	A1	21-03-2002	JP	2002075645 A	15-03-2002
US 5840217	A	24-11-1998	DE	4411969 A1	19-10-1995
			DE	4442063 A1	30-05-1996
			DE	4446818 A1	04-07-1996
			CN	1112951 A	06-12-1995
			DE	59510315 D1	19-09-2002
			EP	0676461 A2	11-10-1995
			JP	7278537 A	24-10-1995
US 5621131	A	15-04-1997	DE	4436773 A1	18-04-1996
			AT	195750 T	15-09-2000
			CN	1129714 A ,B	28-08-1996
			DE	59508657 D1	28-09-2000
			EP	0707020 A2	17-04-1996
			JP	3390591 B2	24-03-2003
			JP	8188641 A	23-07-1996
WO 2004058911	A	15-07-2004	WO	2004058911 A2	15-07-2004
DE 10037390	A	14-02-2002	DE	10037390 A1	14-02-2002
			CN	1444550 T	24-09-2003
			WO	0210093 A1	07-02-2002
			EP	1307413 A1	07-05-2003
			JP	2004517042 T	10-06-2004